

② BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

# Offenlegungsschrift

① DE 29 42 128 A 1

③

C 09 J 3/14

C 09 J 5/06

DE 29 42 128 A 1

② Aktenzeichen:  
② Anmeldetag:  
③ Offenlegungstag:

P 29 42 128.1-43

18. 10. 79

30. 4. 81

② Erfinder:

Druschke, Dipl.-Chem. Dr., Wolfgang, 6711 Oirmstein, DE;  
Fahrbach, Dipl.-Chem. Dr., Gerhard, 6831 Pankstadt, DE;  
Groh, Dipl.-Chem. Dr., Wolfgang, 6800 Mannheim, DE

② Anmelder:  
BASF AG, 6700 Ludwigshafen, DE

Best Available Copy

④ Schmelzhaftkleber auf Basis von nichthydrierten, linearen Blockcopolymerisaten A-B-A

DE 29 42 128 A 1

03107920134000000000

BUNDESDRUCKEREI BERLIN 03. 01 130 018/265

8/60

Patentansprüche

1. Schmelzhaftkleber, enthaltend im wesentlichen eine  
Mischung aus
- 5 A 100 Gew.-Teilen mindestens eines nicht hydrierten,  
linearen Blockcopolymerisates der Formel A-B-A, das  
aufgebaut ist aus  
a1) endständigen, nichtelastomeren Polymerblöcken A  
10 aus monovinylaromatischen Monomeren, die  
a2) je ein mittleres Molekulargewicht von je 5 000  
bis 50 000 aufweisen und die  
a3) einen Anteil von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf  
das lineare Blockcopolymerisat A-B-A, ausma-  
15 chen und wobei  
a4) B ein elastomeres (Co)-Polymerisat darstellt,  
das aus Butadien und/oder Isopren aufgebaut  
ist, und wobei ferner  
a5) das mittlere Molekulargewicht 2A+B im Bereich  
20 von 30 000 bis 300 000 liegt;
- B 25 bis 300 Gew.-Teilen eines klebrigmachenden Harzes,
- C 5 bis 200 Gew.-Teilen eines Kautschukstreck-  
25 -öles  
und gegebenenfalls
- D üblichen Zusatzstoffen in wirksamen Mengen,
- 30 dadurch gekennzeichnet, daß das elastomere (Co)-Po-  
lymerisat a4) Butadien und Isopren im Gew.-Verhält-  
nis 70:30 bis 5:95 enthält.

422/79 Vo/sk 16.10.1979

35

130018/0285

ORIGINAL INSPECTED

942128

2. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elastomere Copolymerisat a) die Monomeren in statistischer Verteilung aufweist.
- 5 3. Schmelzhaftkleber nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das elastomere Copolymerisat a) mindestens einen verschmierten Übergang zwischen zwei Polymerisatsequenzen aufweist, die jeweils überwiegend nur eines der Monomeren enthalten.

10

Do

15

Best Available Copy

20

25

30

35

130018/0285

BASF Aktiengesellschaft

O.Z. 0050/034097

Schmelzhaftkleber auf Basis von nichthydrierten,  
linearen Blockcopolymerisaten A-B-A

Die Erfindung betrifft Schmelzhaftkleber auf der Basis von  
5 nichthydrierten, linearen Blockcopolymerisaten A-B-A mit  
endständigen Polystyrolblöcken A und einem mittelstän-  
digen Teil B, der aus einem Mischpolymerisat aus Butadien  
und Isopren in den Grenzen von 70:30 bis 5:95 aufgebaut  
ist und in dem die Monomeren regellos verteilt sind oder  
10 geordnet vorliegen.

Bekanntlich können kautschukartige Blockcopolymerisate aus  
einer monovinylaromatischen Verbindung (Styrol) und einem  
konjugierten Dien (Butadien oder Isopren) zur Herstellung  
15 von Haftkleber-Mischungen verwendet werden. Diese Haftkle-  
ber-Mischungen enthalten neben dem Blockcopolymerisat im  
allgemeinen noch ein oder mehrere klebrigmachende Harze,  
beispielsweise Kollophoniumderivate, Cumaron-Inden-Harze  
und dgl. und ein Kautschukstrecköl, sowie ggf. Antioxidan-  
20 tien und andere Füllstoffe [vgl.(1) und (2)].

Zum Stand der Technik verweisen wir auf

- (1) DE-AS 15 94 254
- (2) DE-AS 20 11 036.

25

Aus (1) und (2) ist es bekannt, in Haftkleber-Mischungen nichthydrierte, lineare kautschukartige Dreiblockcopolymere aus einer monovinylaromatischen Verbindung und einem konjugierten Dien zu verwenden. Wenn dabei nach den

5 Angaben in der Beschreibung in (2) auch der Einsatz von Mischpolymerisaten als Komponente B prinzipiell möglich ist, werden hierin jedoch, ebenso wie in (1), nur lineare Blockcopolymerisate mit einem elastomeren Mittelblock B aus nur Butadien oder nur Isopren beschrieben und für die  
10 Herstellung von Haftkleber-Mischungen verwendet. Solche Haftkleber-Mischungen zeigen eine zufriedenstellende Schälfestigkeit und Scherfestigkeit. Die Wärmestandfestigkeit der daraus hergestellten Verbunde lässt jedoch zu wünschen übrig.

15 Es bestand daher die Aufgabe, die vorstehend beschriebenen Nachteile zu beheben. Die Erfindung betrifft einen Schmelzhaftkleber, enthaltend im wesentlichen eine Mischung aus

20 A 100 Gew.-Teilen mindestens eines nichthydrierten, linearen Blockcopolymerisates der Formel A-B-A, das aufgebaut ist aus

- 25       a1) endständigen, nichtelastomeren Polymerblöcken A aus monovinylaromatischen Monomeren, die  
          a2) ein mittleres Molekulargewicht von je 5000 bis 50 000 aufweisen und  
          a3) einen Anteil von 10 bis 50 Gew.-%, bezogen auf das lineare Blockcopolymerisat A-B-A, ausmachen und wobei  
          a4) B ein elastomeres (Co-)polymerisat darstellt, das aus Butadien und/oder Isopren aufgebaut ist und wobei ferner  
          a5) das mittlere Molekulargewicht 2 A+B im Bereich von 30 000 bis 300 000 liegt;

35 130018/0285

- B 25 bis 300 Gew.-Teilen eines klebrigmachenden Harzes,
- C 5 bis 200 Gew.-Teile eines Kautschukstrecköles und gegebenenfalls
- 5 D üblichen Zusatzstoffen in wirksamen Mengen.

Der Schmelzhaftkleber ist dadurch gekennzeichnet, daß das elastomere (Co-)polymerisat a4) Butadien und Isopren im 10 Gew.-Verhältnis 70:30 bis 5:95 enthält.

Die erfindungsgemäß einzusetzende Komponente A, d.h. die linearen kautschukartigen Blockcopolymerivate A-B-A bilden den wesentlichen elastomerischen Bestandteil des 15 Schmelzhaftklebers.

Monovinyl- und monovinyldenaromatische Verbindungen, die für den Aufbau der endständigen, nicht elastomeren Polymerblöcke A in Betracht kommen sind beispielsweise Styrol, 20 die Seitenkettenalkylierten Styrole, wie  $\alpha$ -Methylstyrol und die kernsubstituierten Styrole wie Vinyltoluol, Athylvinylbenzol und andere. Die monovinyl- und monovinyldenaromatischen Verbindungen können auch in Mischungen miteinander eingesetzt werden. Vorzugsweise wird jedoch Styrol 25 alleine verwendet.

Das Blockcopolymerisat A-B-A enthält dabei im allgemeinen 10 bis 50 Gew.-%, insbesondere 25 bis 35 Gew.-% der monovinyl- bzw. monovinyldenaromatischen Verbindungen und dementsprechend 90 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 75 bis 30 65 Gew.-%, jeweils bezogen auf das Blockcopolymerisat A-B-A, Butadien und Isopren einpolymerisiert. Bei dem mittelständigen Teil B des Blockcopolymerisates handelt es sich um ein Mischpolymerisat, das aus Butadien- und Iso- 35 preneinheiten aufgebaut ist und in dem das Gew.-Verhältnis

Butadien zu Isopren in weiten Grenzen schwanken kann, z.B. im Bereich von 70:30 bis 5:95. Die genannten Monomeren können in diesem Mischpolymerisat in statistischer Verteilung oder geordnet vorliegen, je nachdem, welche Präparationsmethode gewählt wird. Werden bei der später noch zu besprechenden Herstellung die Monomeren von Anfang an als Gemisch vorgelegt, und wird in Abwesenheit eines polaren Lösungsmittels bei der anionischen Polymerisation gearbeitet, so resultiert ein als Blockmischpolymerisat mit verschmiertem Übergang zu bezeichnendes Copolymerisat, das einen ersten Blockteil mit überwiegend einem Monomeren, einem Mittelteil mit verschmiertem Übergang und einem zweiten Blockanteil mit überwiegend dem anderen Monomeren enthält. Bei Verwendung von polaren Lösungsmitteln und Vorgabe der Monomeren entstehen statistische Copolymerivate, dasselbe kann man durch bestimmte Zulauftechniken erhalten.

Die linearen Blockcopolymerivate A-B-A können auf an sich bekannte Art und Weise durch aufeinanderfolgende Polymerisation der Monomeren in Lösung in Gegenwart eines Monolithium-Kohlenwasserstoffes als Initiator und anschließendes Kuppeln der erhaltenen aktiven, lebenden linearen Polymerivate mit einer bifunktionellen, reaktionsfähigen Verbindung als Kupplungsmittel hergestellt werden. Als Initiator geeignete Monolithium-Kohlenwasserstoffe sind solche der allgemeinen Formel RLi worin R einen aliphatischen, cycloaliphatischen, aromatischen oder gemischt aliphatisch-aromatischen Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen darstellt und insbesondere ein aliphatischer Kohlenwasserstoffrest ist. Bevorzugt werden verwendet: n-, sek.-butyllithium, Isoprobutyllithium und Vinyl-lithium, wovon die beiden erstgenannten besonders bevorzugt sind.

35

Als Lösungsmittel bei der Herstellung der Blockcopolymere-  
sate kommen inerte, aliphatische, cycloaliphatische oder  
aromatische Kohlenwasserstoffe, wie n-Hexan, Heptan, Iso-  
octan; Cyclohexan, Cycloheptan; Benzol, Toluol u.a. in  
5 Betracht. Die Polymerisation kann in Gegenwart geringer  
Mengen polarer Lösungsmittel, wie Aminen, Alkoholaten und  
Äthern, insbesondere Tetrahydrofuran durchgeführt werden.  
Die polaren Lösungsmittel werden im allgemeinen in Mengen  
von 0,05 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise von 0,1 bis 2 Gew.-%,  
10 bezogen auf das gesamte Lösungsmittel, angewendet. Die  
Polymerisation erfolgt unter den für die anionische Poly-  
merisation mit lithiumorganischen Verbindungen üblichen  
Bedingungen, wie Intergasatmosphäre unter Luft- und Feuch-  
tigkeitsausschluß. Die Polymerisationstemperaturen liegen  
15 im allgemeinen zwischen 0 und 150°C und werden vorzugswei-  
se im Bereich zwischen 20 und 100°C gewählt.

Zur Herstellung der linearen Blockcopolymerivate A-B-A  
werden zunächst die monovinyl- bzw. monovinyldenaromati-  
schen Verbindungen mit Hilfe der Monolithium-Kohlenwasser-  
stoffe bis zur praktisch vollständigen Umsetzung der  
Monomeren zu dem gewünschten endständigen, nichtelasto-  
meren Polymerblock -A- polymerisiert. Anschließend wird zu  
der Lösung der resultierenden aktiven Living-Polymerivate,  
25 z.B. ein Gemisch aus Butadien und Isopren ggf. unter  
Zusatz eines polaren Lösungsmittels zugesetzt, so daß an  
die aktiven Kettenenden des vorgebildeten lebenden Blockpo-  
lymerisates Butadien und Isopren in statistischer oder  
nicht statistischer Verteilung angelagert wird. Der Aufbau  
30 des mittelständigen Teils, B, der Komponente A kann jedoch  
auch durch die bekannten Monomerzulauftechniken zu der  
Lösung der aktiven Living-Polymerivate erhalten werden.  
Nach Beendigung der Polymerisation, jedoch vor der Deakti-  
vierung des Initiators wird zu der Reaktionslösung eine  
35 bifunktionelle reaktive Verbindung als Kupplungsmittel

zugesetzt, um die zuvor gebildeten aktiven linearen Block-polymerisate A-B<sub>1/2</sub>-Li an deren endständigen Lithium-Kohlenstoff-Bindungen unter Ausbildung einer chemischen Verknüpfung miteinander zu verbinden, um ein Blockcopoly-

5 merisat A-B-A zu bilden. Als bevorzugtes Kupplungsmittel werden die Ester der Essigsäure von Alkoholen mit 1 bis 2 C-Atomen angewendet. Das bifunktionelle Kupplungsmittel wird der Reaktionslösung im allgemeinen in Mengen zugegeben, die äquivalent der Menge des eingesetzten Initiators sind. Die Kupplung kann bei der gleichen Temperatur bei 10 der die Polymerisation durchgeführt wird vorgenommen werden und erfolgt vorzugsweise im Temperaturbereich von 20 bis 100°C.

15 Das mittlere Molekulargewicht 2xA+B der erfindungsgemäß einzusetzenden kautschukartigen linearen Blockcopolymere (Komponente A) soll im Bereich von 30 000 bis 300 000 liegen. Jeder nicht-elastomere Polymerblock A aus der monovinyl- bzw. monovinylidenaromatischen Verbindung 20 besitzt dabei in der Regel ein mittleres Molekulargewicht von 5000 bis 50 000, vorzugsweise 15 000 bis 25 000; das elastomere Copolymerisat B hat in der Regel ein mittleres Molekulargewicht von 20 000 bis 200 000, vorzugsweise von 25 60 000 bis 100 000. Bei den angegebenen Molekulargewichten handelt es sich um das Viskositätsmittel des Molekulargewichts.

30 Als klebrigmachende Harze (Komponente B) kommen für die erfindungsgemäße Schmelzhaftkleber-Mischung die bekannten Stoffe dieser Art in Betracht, wie sie u.a. in den eingangs zitierten Druckschriften beschrieben sind. Hierzu gehören beispielsweise unmodifiziertes und modifiziertes Kolophonium, wobei insbesondere mehrwertige Ester von 35 Kolophonium, wie Kolophoniumglycerinester oder Kolophonium-pentaerythrityester, günstig sind. Besonders vorteilhaft

Best Available Copy

- sind die hydrierten Kolophoniumderivate. Weiterhin können als klebrigmachende Harze die bekannten  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Pinenharze mit einem Molekulargewicht im Bereich von 100 bis 2000 sowie synthetische Polyterpen-Harze angewendet werden
- 5   als auch aliphatische Dien-Olefin-Kohlenwasserstoff-Harze im Molekulargewichtsbereich von 500 bis 3000. Eine weitere Gruppe von klebrigmachenden Harzen stellen die Cumaron-Inden-Harze, die Polyinden-Harze und die phenolmodifizierten Harze dar. Die Molekulargewichte dieser Harze
- 10   liegen im allgemeinen im Bereich von 200 bis 1500. Ferner können auch die bekannten Harze auf Basis von Styrol oder den substituierten Styrolen mit niedrigem oder mittlerem Molekulargewicht, beispielsweise im Bereich von etwa 300 bis 6000, als Klebrigmacher verwendet werden. Beispiele
- 15   hierfür sind Polystyrol-Harze, Isobutylen/Styrol-Copolymerate und Vinyltoluol/Styrol-Copolymerate. In Frage kommt als Klebrigmacher auch Polyisobutylen, das ein viskosimetrisches Molekulargewicht von 1000 bis 50 000 hat.
- 20   Die klebrigmachenden Harze werden in einer Menge von 25 bis 300 Gew.-Teilen, vorzugsweise von 50 bis 150 Gew.-Teilen, je 100 Gew.-Teile der Komponente A eingesetzt. Die einzelnen klebrigmachenden Harze können dabei allein
- 25   oder auch in Kombination miteinander verwendet werden.
- Als weitere Komponente C enthält die erfahrungsgemäße Schmelzhaftkleber-Mischung noch ein Kautschuk-Strecköl in Mengen von 5 bis zu 200 Gew.-Teilen je 100 Gew.-Teile der Komponente A. Vorzugsweise werden 10 bis 100 Gew.-Teile des Strecköls je 100 Gew.-Teile eingesetzt. Der Ausdruck Kautschuk-Strecköl umfaßt dabei sowohl die üblichen, aus Erdölfraktionen gewonnenen Strecköle als auch Olefin-Oligomere und niedermolekulare Polymere sowie pflanzliche und tierische Öle und deren Derivate. Die als Strecköle

Verwendbaren Erdölfraktionen sind hochsiedende Mineralöle mit kontrollierter Kohlenwasserstoff-Zusammensetzung und variierten Viskositäten. Sie reichen von paraffinischen über napthenischen zu hocharomatischen Kohlenwasserstoffen.

- 5 Vorzugsweise werden als Strecköle solche aus Erdölfraktionen gewonnene Mineralöle eingesetzt, die nur einen kleinen Anteil an aromatischen Kohlenwasserstoffen enthalten. Der Anteil der aromatischen Kohlenwasserstoffe beträgt vorzugsweise weniger als 30 Gew.-%, insbesondere weniger als 15 Gew.-% des Mineralöls. Besonders günstig ist eine Zusammensetzung, bei der das Mineralöl 30 bis 10 50 Gew.-% napthenischer Kohlenwasserstoffe, 35 bis 65 Gew.-% paraffinischer Kohlenwasserstoffe und außerdem 15 aromatische Kohlenwasserstoffe enthält. Die spezifischen Gewichte der Mineralöle (bei 15°C) liegen im Bereich von etwa 0,80 bis 1,00 g/ml, vorzugsweise 0,83 bis 0,91 g/ml; die Viskosität beträgt im allgemeinen etwa von 10 bis 20 100 cSt bei 50°C. Der Siedebereich der Mineralöle liegt im 25 allgemeinen oberhalb 270°C.
- Der erfindungsgemäßen Schmelzhaftkleber-Mischung können 20 ggf. noch übliche Zusatzstoffe D zugesetzt werden. Hierzu gehören insbesondere Antioxidantien, z.B. Zinkdibutyldithiocarbamat, sterisch gehinderte Phenole, 2,5-Di-tert.-amylhydrochinon oder chelatbildende Phosphite; 25 Stabilisatoren, Pigmente, Weichmacher, Füllstoffe oder Modifiziermittel, wie z.B. Wachse, insbesondere Paraffin-Wachse. Die Zusatzstoffe werden der Schmelzhaftkleber-Mischung in üblichen Mengen einverleibt. Falls Antioxidantien zugesetzt werden, werden diese beispielsweise 30 in Mengen von 0,1 bis 3 Gew.-%, bezogen auf die Schmelzhaftkleber-Mischung eingesetzt.

- Die erfindungsgemäße Schmelzhaftkleber-Mischung wird durch 35 Vermischen der einzelnen Komponenten hergestellt. Dies

kann in üblicher Art und Weise unter Verwendung eines Lösungsmittels, das nachher wieder entfernt werden muß, oder aber vorteilhaft in Abwesenheit eines Lösungsmittels in der Schmelze erfolgen.

5

Die Vermischung der Komponenten in der Schmelze erfolgt vorzugsweise bei 140 bis 230°C. Es ist günstig, einen Teil des Strecköls, oder falls die Rezeptur kein oder wenig Strecköl enthält, einen Teil der klebrigmachenden Harze ggf. zusammen mit dem Antioxidans vorzulegen und dann die Komponente A, das lineare Blockcopolymerisat, ständig hinzuzufügen. Sobald eine homogene Mischung erreicht ist, wird das restliche Öl und/oder Harz zugegeben. Um mit möglichst kurzen Mischzeiten auszukommen, kann es günstig sein, das lineare Blockcopolymerisat vor dem Mischen in dem Strecköl vorzuquellen. Günstig ist es auch, das Blockcopolymerisat in Form möglichst kleiner Partikel zuzusetzen. Zum Vermischen der Komponenten werden übliche Anlagen, beispielsweise Kneter, Extruder oder Rührbehälter verwendet.

Die Haftkleber-Mischung der Erfindung kann in der Schmelze auf geeignete Substrate mit Hilfe üblicher Schmelzkleberauftragsaggregate, z.B. durch Walzen oder Extrudieren oder über Breitschlitzdüsen, etwa nach dem System Bolten-Emerson, aufgebracht werden. Die aufwendigen Lösungsmittelbeschichtungssysteme sind im vorliegenden Fall daher unnötig. Geeignete Substrate sind beispielsweise Kunststoff-Platten bzw. -Folien, textile Gewebe aus Kunst- oder Naturfasern, Vliesstoffe, Papier, Holz, Glas, Metalle, Gummi, Bitumbeläge, bitumierte Pappen u.a. Als Kunststoffe kommen dabei beispielsweise in Betracht: Polyolefine, wie Polyäthylen oder Polypropylen; Polyvinylchlorid, Polyäthylenglykterephthalat oder Polystyrol. Um die Haftklebemassen auf wärmeempfindliche

~~-10-~~ 12

Folien aufzutragen, bedient man sich des sogenannten Transfer-Verfahrens, d.h. die Klebemasse wird zuerst als Film auf Silikonpapier aufgebracht, der dann nach dem Erkalten auf die Folie übertragen wird.

5

Die beschriebenen Schmelzhaftkleber-Mischungen eignen sich insbesondere als druckempfindliche Klebstoffe zur Herstellung selbstklebender Materialien, beispielsweise selbstklebender Folien, selbstklebender Etiketten, selbstklebenden Bodenbelägen, selbstklebender Wandbeläge, medizinischer Pflaster und selbstklebender Antidröhnmateriale.

15 Die Erfindung wird durch die nachfolgenden Beispiele und Vergleichsversuche erläutert. Die genannten Teile und Prozente beziehen sich, sofern nicht anders angegeben, auf das Gewicht. Die angegebenen Molekulargewichte werden durch Messung der Viskosität in einem Ubbelohde-Kapillarviskosimeter bestimmt.

20

In den Beispielen und Vergleichsversuchen werden 40,<sup>um</sup> dicke Folien aus Polyäthylenglykoltetephthalat mit einem 25,<sup>um</sup> dicken Haftkleberfilm beschichtet. Der Haftkleber kann als Schmelze oder als Lösung (beispielsweise in Toluol) auf die Polyäthylenglykoltetephthalat-Folie aufgebracht werden. Wenn ein Lösungsmittel verwendet wird, ist es erforderlich, das Lösungsmittel unter verminderter Druck abzudampfen. Man steigert dabei die Temperatur der beschichteten Folie nicht über ca. 130°C. Zur Beurteilung der Klebeeigenschaften der mit dem Haftkleber beschichteten Folie bestimmt man nach einer Trocknung bei Raumtemperatur die Oberflächenklebrigkeits mit Hilfe des Schältests. Außerdem wird die Kohäsion der Klebstoffsicht mit Hilfe des Schertests ermittelt.

35

Best Available Copy

Beim Schältest werden 2 cm breite Prüfstreifen auf eine verchromte Platte aufgeklebt und parallel zur Klebschicht, d.h. unter einem Winkel von 180°C abgeschält und die dafür notwenige Kraft gemessen. Die Abzugsgeschwindigkeit beträgt 300 mm/min. Die Messung wird 24 Stunden nach der Verklebung durchgeführt.

Der Schertest wird nach der in der DT-OS 21 34 688 beschriebenen Methode durchgeführt. Die Prüfstreifen werden dabei auf ein hochglanzverchromtes Blech mit einer Fläche von 20 x 25 mm geklebt. Das beschichtete Blech wird senkrecht eingespannt. Man belastet das Ende des Klebestreifens mit 1000 g und ermittelt die Zeit bis sich die Verklebung unter der konstanten Zugspannung löst. Die Messung wird bei 23°C und 50°C ausgeführt.

Herstellung eines linearen, nichthydrierten A-B-A-Blockcopolymerisates

360 g (3,46 Mol) gereinigtes Styrol werden in 4 670 g Cyclohexan mit 18 mMol sek.-Butyllithium versetzt und bei 60°C in Inertgasatmosphäre 1 Stunde bis zur praktisch vollständigen Umsetzung polymerisiert. Das Molekulargewicht des erhaltenen Polystyrols betrug  $M_v = 20\,000$ , bestimmt nach der viskosimetrischen Methode. Danach werden im Verlauf von 3 Stunden bei einer Temperatur von 60 bis 90°C eine Mischung aus 280 g Butadien (5,19 Mol) und 560 g Isopren (8,24 Mol) zugegeben. Die Kupplung des lebenden Polymeren erfolgte durch Zugabe von 9 mMol Essigester. Es wurde ein Blockcopolymeres mit  $M_v = 67\,000$  erhalten. Das Polymerisat wurde durch Eingießen der Lösung in Alkohol gefällt und getrocknet. Der Gesamtstyrolgehalt des Blockcopolymerisats betrug 30 %.

Beispiel 1

## Herstellung einer Schmelzhaftkleber-Mischung

100 Teile des beschriebenen linearen Blockcopolymerisats

- 5 A-B-A wurden mit 50 Teilen eines naphthenbasischen Strecköls der Dichte 0,902 [g/ml; 15°C], eines Aromatengehaltes von 29%, einer Viskosität von 548 cSt bei 20°C und 67,8 cSt bei 50°C (Catenex N 945 der Firma Shell), 50 Teilen eines Glyzerinesters von hydriertem Kolophonium (Foral 85), 50 Teilen eines synthetischen Polyterpen-Harzes (Wing Tack 95) und 5 Teilen eines Antioxidans (Butylzimate) in einem Kneter bei Mischttemperaturen von ca. 200°C homogenisiert. Im einzelnen wurde so vorgegangen, daß die Harze und das Antioxidans vorgelegt wurden
- 10 und dann das mit dem Strecköl angequollene Blockcopolymerisat langsam zugegeben wurde. Die Prüfung der erhaltenen Schmelzhaftkleber-Mischungen erfolgte wie oben beschrieben. Die Prüfungsergebnisse sind in der Tabelle zusammen mit den Werten aufgeführt, die für eine Schmelzhaftkleber-Mischung erhalten wurde, die ein nach der Lehre von (1) hergestelltes Dreiblock-Copolymerisat Styrol/Isopren-/Styrol enthält.
- 15

Vergleichsversuch

25

Es wurde verwendet ein Styrol-Isopren-Styrol-Dreiblock-copolymerisat mit dem viskosimetrisch ermittelten Molekulgewicht  $M_v$  von 119 000, das aus 16 Teilen Styrol und 84 Teilen Isopren aufgebaut ist. Dieses Dreiblockcopolymerisat wurde unter Anwendung der im Beispiel 1 gegebenen Rezeptur Schmelzkleber-Mischung hergestellt. Die für die Schälfestigkeiten und Scherfestigkeiten, letztere gemessen bei 23 und 50°C, erhaltenen Werte sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

35

Best Available Copy

2942128

BASF Aktiengesellschaft

- 13 - 15 .

O.Z. 0050/034097

Tabelle

	Schälfestigkeit Scherfestigkeit in Std. (N/2 cm)	bei 23°C	bei 50°C
5 Beispiel	13,0 A	24	10
Vergleichsversuch	11,0 A	4 K	0,2 K

A = Adhäsionsbruch

10 K = Kohäsionsbruch

15

20

25

30

35

130018/0285